

УДК 66.974.434:681.2

АНАЛИЗ МЕТОДОВ И СРЕДСТВ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

А.В. Егоров

Применение перекиси водорода основано на ее способности разлагаться на воду и активный (атомарный) кислород, способный к окислительным реакциям. Благодаря этому перекись водорода как окислитель обладает особым достоинством, она не загрязняет обрабатываемый материал никакими посторонними продуктами разложения. Это имеет чрезвычайно большое значение, особенно в тех случаях, когда требуется исключительная чистота и отсутствие каких бы то ни было посторонних примесей, например, при использовании перекиси водорода в качестве консервирующего, дезинфицирующего, отбеливающего и косметического средства [1]. Кроме того, перекись водорода применяется как окислитель в ракетной технике [2].

Качество перекиси водорода, в основном, определяется её концентрацией, при изменении которой значительно меняются физико-химические свойства раствора, поэтому крайне важно своевременно получать точную количественную информацию о содержании перекиси водорода.

В настоящее время разработано достаточно большое число методов анализа концентрации перекиси водорода, как используемых только в лабораторных условиях, так и тех, на основе которых изобретены автоматические анализаторы, применяемые для непрерывных или периодических измерений.

Лабораторные методы анализа качества перекиси водорода известны уже более полувека, но ключевые моменты методики их проведения остаются неизменными. Эти методы можно разделить на три группы: титровальные и оксиметрические, а также метод индикаторных трубок. К основным критериям сравнения лабораторных методов можно отнести скорость и сложность проведения анализа, а также точность полученных результатов.

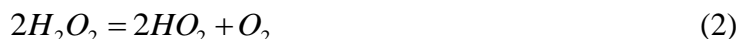
В основе титровальных методов лежит титрометрический анализ или титрование, т. е. метод количественного анализа, базирующийся на измерении объема раствора реактива известной концентрации, расходуемого для реакции с определяемым веществом. По количеству израсходованного на титрование рабочего раствора рассчитываются результаты анализа. К титровальным методам относятся методы определения с использованием раствора перманганата калия, подкисленного раствора йодистого калия и раствора треххлористого титана [1]. У титровальных методов есть существенный недостаток: они требуют взвешивания или титрования, что делает эти методы очень трудоемкими и длительными по времени проведения.

Оксиметрические методы определения концентрации перекиси водорода основываются на реакции её разложения на кислород и воду с последующим измерением объема образовавшегося кислорода. По измеренному объему выделившегося кислорода определяется концентрация перекиси в анализируемом растворе. К данной группе можно отнести методы, основанные на применении перманганата калия, гипобромитов, гипоиодитов и гипохлоритов [1]. При взаимодействии перекиси водорода с перечисленными окислителями на моль H_2O_2 выделяется моль кислорода. Концентрацию перекиси водорода в исходном растворе можно определить, исходя из уравнения

$$1 \text{ мл } \text{O}_2 \text{ при } 0^\circ\text{C и } 760 \text{ мм соответствует } 1,5194 \text{ мг } \text{H}_2\text{O}_2 \quad (1)$$

Метод анализа раствора перекиси водорода с использованием катализаторов основан на том, что введение катализаторов в химическую реакцию разложения перекиси водорода не влияет на равновесие реакции, а ускоряет ее за счет изменения числа и характера элементарных стадий с меньшей энергией активации, из которых складывается весь

химический процесс. При применении катализаторов количество выделяющегося кислорода вдвое меньше, чем при применении окислителей. Для разложений перекиси водорода по уравнению



применяются пиролюзит, платиновая чернь, коллоидные растворы платины, каталаза и другие. Эти вещества полностью разлагают перекись водорода за 10–15 минут. Методы применимы также в присутствии органических веществ, но они страдают тем недостатком, что кислород растворяется в исследуемых растворах, насыщая их.

Для экспрессного определения паров перекиси водорода в воздухе применяется метод индикаторных трубок, который предполагает проведение измерения следующим образом. Перед определением в воздухе индикаторная трубка [3] вскрывается с обоих концов и через нее пропускается измеряемый объем исследуемой газовой смеси до момента появления характерного желтого кольца перекисного соединения $H_2[TiO_2(SO_4)_2]$. По измеренному объему воздуха, пропущенного через трубку, определяется количество перекиси водорода в нем при помощи заранее полученного градуировочного графика. Индикаторные трубки являются одноразовыми, поэтому применяются в основном в лабораторных условиях.

Общим и главным недостатком всех лабораторных методов является то, что они реализуются с участием человека, поэтому результат измерения, как правило, содержит субъективную погрешность.

Наряду с большим количеством лабораторных методов, предусматривающих проведение ряда химических реакций, в последнее время все более широко внедряются автоматические средства анализа, которые базируются на применении различных корреляций между концентрацией и физико-химическими свойствами перекиси водорода. Для автоматического измерения концентрации перекиси водорода зарубежной и, частично, отечественной промышленностью используются автоматические анализаторы, к которым относятся потенциометрические, электрохемилюминесцентные, фотометрические и реакционные колориметрические анализаторы. Для промышленного применения важными критериями сравнения автоматических анализаторов являются стоимость их изготовления и дальнейшего обслуживания, селективность к определяемому компоненту, время и точность анализа.

Работа потенциометрических анализаторов основывается на зависимости между эффективной концентрацией свободных ионов анализируемого вещества в растворе и потенциалом специального электрода, называемого индикаторным или измерительным. Эта зависимость выражается законом Нернста. Потенциал индикаторного электрода обычно измеряется путем сравнения с потенциалом дополнительного электрода (сравнительного), который остается постоянным при изменениях концентрации анализируемого вещества в растворе. В потенциометрических анализаторах концентрации перекиси водорода индикаторные электроды, как правило, изготавливаются из платины, золота, графита и т. п. Электродом сравнения является электрод $Ag-AgCl$, каломельный электрод.

Для измерения содержания перекиси водорода, чаще всего, применяются стеклянные мембранные электроды, чтобы исключить прямой контакт H_2O_2 с материалом электрода. Конструкция стеклянного электрода для потенциометрического измерения содержания перекиси водорода [4] представлена на рис. 1. Электрод содержит индикаторную мембрану из электропроводящего силикатного стекла, на которую нанесен слой активированного углерода (графита). Электропроводящее силикатное стекло содержит окислы железа и титана. Электрод состоит из стеклянного корпуса 1, токоотвода 2, индикаторной мембраны 3 из электропроводящего стекла, слоя графита (активированного угля) 4, внутреннего заполнения 5. Нанесение такого рода слоя графита (углерода) на электрод с предварительно протравленной поверхностью в HF производится следующим образом: в металлической пластинке просверливается по форме

индикаторного шарика углубление, в которое насыпается графит (активированный уголь). Вращением электрода проводится внедрение порошка в поверхностный слой стекла. Лишний слой порошка сдувается с поверхности. Такая конструкция позволяет улучшить условия адсорбции кислорода на поверхности стекла и изменить свойства графита (активированного угля) за счет малой толщины нанесения на индифферентную по отношению к раствору подложку – электронопроводящее стекло.

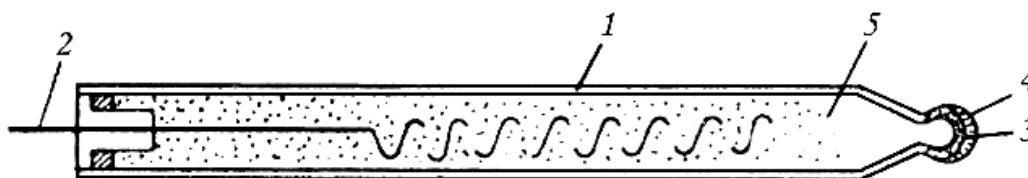


Рис. 1. Конструкция электрода для потенциометрического измерения содержания перекиси водорода

Принцип действия электрохемилюминесцентного анализатора концентрации перекиси водорода основан на том, что интенсивность свечения специального вещества (люминофора) зависит от содержания перекиси водорода в жидкости и от величины поля, прикладываемого к покрытым люминофором электродам. Свечение (люминесценция) происходит за счет перехода возбужденных после реакции атомов люминофора в устойчивое состояние. В отечественном анализаторе данного типа (рис. 2) [5] в качестве люминофора используется пленка сульфида кадмия.

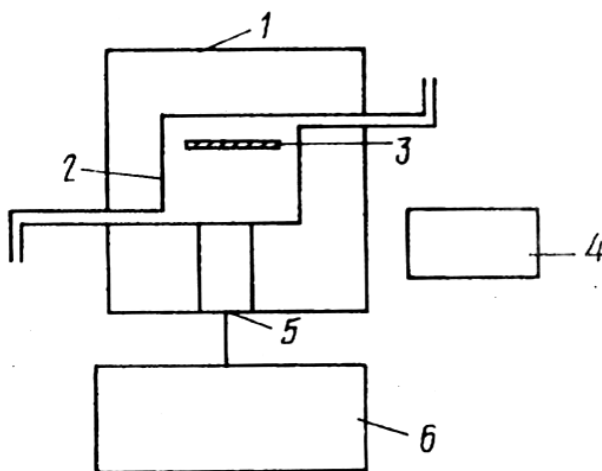


Рис. 2. Схема электрохемилюминесцентного анализатора концентрации перекиси водорода

В светонепроницаемый контейнер 1 помещается проточная камера 2, имеющая оптический контакт с фотодетектором 5. Через проточную камеру 2 пропускается исследуемая жидкость. Для повышения чувствительности на электроды подается переменное напряжение звуковой частоты от блока 4, обеспечивающее приток ионов обоих знаков к слою сульфида кадмия, рекомбинация которых на поверхности пленки приводит к возбуждению свечения. Возникающее свечение воздействует на светочувствительный элемент фотодетектора 5. Фотодетектор 5 преобразует световой сигнал в соответствующий электрический, который поступает на вход регистрирующей аппаратуры 6. Введение соответствующих примесей в люминофор в процессе его получения и последующей его технологической обработки приводит к созданию

необходимых центров, которые селективно чувствительны к содержанию H_2O_2 в электролите.

Недостатком электрохемилюминесцентных анализаторов является наличие фотоэлектронного умножителя, так как он имеет сложную конструкцию и высокую стоимость.

Принцип действия реакционных колориметров основывается на том, что прозрачный раствор перекиси водорода в результате химической реакции с определёнными реагентами окрашивается. Измеряя интенсивность окраски, можно судить о концентрации перекиси водорода в анализируемом растворе. Колориметрический метод используется в анализаторах отечественного [6] и зарубежного [7] производства. Недостатком таких анализаторов является необходимость постоянного использования и периодической замены реагентов, что усложняет их применение при непрерывном контроле концентрации H_2O_2 на технологических потоках.

Фотометрические анализаторы основаны на измерении поглощения (адсорбции) света УФ или видимой области спектра. Это связано с тем, что большинство химических соединений имеет достаточно интенсивные полосы поглощения в диапазоне длин волн 200–800 нм. Поглощение паров перекиси водорода или газа измеряется на длине волны 206 нм или 254 нм при помощи ртутной или дейтериевой лампы соответственно в качестве источника излучения [8]. Использование ультрафиолетового излучения устраняет помехи водяного пара при определении концентрации перекиси водорода и позволяет использовать простую и недорогую электронику в преобразовании ультрафиолетовой адсорбции в концентрацию паров перекиси водорода. Однако в растворе могут присутствовать другие соединения, которые вносят помехи, что делает трудным или невозможным измерение содержания перекиси водорода. В то время как некоторые примеси могут быть успешно удалены, многие другие невозможно удалить полностью, или процесс удаления может быть трудным, дорогим или длительным по времени.

В последнее время в биомедицинских исследованиях получают все большее распространение биосенсоры, в которых для определения перекиси водорода используются реакции, катализируемые ферментами. Это связано с высокой селективностью ферментов и высокой чувствительностью таких аналитических приборов. Тем не менее, биосенсоры, чаще всего, не являются аналитическими приборами непрерывного действия, так как после измерения требуют замены биоселектирующего материала и из-за этого не применяются на технологических потоках.

По литературным данным [9], измерение концентрации перекиси водорода может осуществляться с помощью электрозахватных детекторов, используемых в газовой хроматографии. Однако эти детекторы способны определять только очень малые концентрации H_2O_2 .

Из вышеприведенного обзора можно сделать выводы о том, что применяемые в настоящее время автоматические средства контроля качества перекиси водорода страдают различными недостатками: одни имеют сложную конструкцию и высокую стоимость, другие требуют использования дополнительных реагентов или отсутствия примесей, в то время как особенности третьих осложняют их применение непосредственно на технологических потоках.

Таким образом, в настоящее время актуальным является совершенствование контроля качества перекиси водорода как путем улучшения технических характеристик существующих средств измерения, так и путем изобретения новых методов и средств контроля качества.

Библиографический список

1. Позин, М.Е. Перекись водорода и перекисные соединения / М.Е. Позин. М., СПб. : Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1951. – 476 с.
2. Большаков, Г.В. Химия и технология компонентов жидкого ракетного топлива / Г.В. Большаков. СПб. : Изд-во Химия, 1983. 320 с.
3. А. с. 134057 СССР, МКИ 42 1 4 06. Индикаторная трубка для экспрессного определения паров перекиси водорода в воздухе / Л.А. Мохов, Н.С. Мареева №656246/23, заявл. 26.02.1960, опубл. 22.06.1960. Бюл. № 23. 2 с.
4. А. с. 600425 СССР, МКИ G 01 N 27/30. Электрод для потенциального измерения содержания перекиси водорода / А.М. Писаревский, И.П. Полозова №2093889/25, заявл. 07.01.1975, опубл. 30.03.1978. Бюл. № 12. 3 с.
5. А. с. 1670544 СССР, МКИ G 01 N 21/64. Устройство для определения концентрации перекиси водорода в жидкостях / В.В. Михо, В.Я. Колебошин №4640466/25, заявл. 24.01.1989, опубл. 15.08.1991. Бюл. № 30. 2 с.
6. Пат. 2188403 Российская Федерация, МПК G 01 J 3/46. Мини-рефлектометр-колориметр для анализа жидких и газообразных сред реагентными индикаторными тестами / В.М. Островская, Д.А. Маньшев, В.Н. Терехов; заявитель и патентообладатель ООО Научно-производственное предприятие «ЭКОНИКС». № 2001106178/28, заявл. 27.03.2001, опубл. 27.08.2002, Бюл. № 24. 6 с.
7. Пат. 5474938 США, U.S. Class 422/62; 422/68.1; 422/82.05; 422/82.09; 436/135; 436/164; 436/166; 436/174; 436/176. Method of analysis hydrogen peroxide / Jadesjo, Gunilla, Magnusson, Bertil, Sundstrand, Signar, заявл. 10.01.1994, опубл. 12.12.1995.
8. Пат. 6269680 США, U.S. Class 250/373; 422/28; 436/135; 73/23.2; 73/23.21. Method and apparatus for measuring the concentration of hydrogen peroxide vapor / Jacobs, Paul Taylor, Lin; Szu-Min, Prieve, John F., Timmons, Richard B., заявл. 21.06.1999, опубл. 07.08.2001.
9. Бражников, В. В. Детекторы для хроматографии / В. В. Бражников. М.: Изд-во Машиностроение, 1992. 320 с.